

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2000-024691**(43)Date of publication of application : **25.01.2000**

(51)Int.Cl.

C02F 5/10
C02F 5/00
C08F 8/00
C08F 8/14
C08F 20/04
C08F 22/00
C08F290/06
C23F 14/02

(21)Application number : **10-194167**(71)Applicant : **JSR CORP**(22)Date of filing : **09.07.1998**

(72)Inventor : **KANAMORI TARO**
BESSHO KEIICHI
HIGAMI MAKOTO
ISHIKAWA KATSUHIRO

(54) WATER-SOLUBLE COPOLYMER (SALT) AND SCALE INHIBITOR**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a superior scale inhibiting effect to silica scale by using a water-soluble copolymer contg. constituent units having a carboxylic acid group and constituent units having a polyalkylene oxide group as the repeating constituent units and setting the wt. average mol.wt. within a specified range.

SOLUTION: This water-soluble copolymer contains constituent units having a carboxylic acid group such as maleic anhydride, acrylic acid, methacrylic acid, α -haloacrylic acid, itaconic acid, vinylacetic acid, allylacetic acid, fumaric acid or phosphinocarboxylic acid and constituent units having a polyalkylene oxide group such as (alkoxy)polyethylene glycol mono(meth)acrylate, (alkoxy) polypropylene glycol mono(meth)acrylate or (alkoxy) polyethylene glycol polypropylene glycol mono(meth)acrylate groups as the repeating constituent units and sets the wt. average mol.wt. to >50,000 to 3,000,000.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-24691

(P2000-24691A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 2 F 5/10	6 2 0	C 0 2 F 5/10	6 2 0 C 4 J 0 2 7
5/00	6 2 0	5/00	6 2 0 C 4 J 1 0 0
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	4 K 0 6 2
8/14		8/14	
20/04		20/04	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-194167

(22) 出願日 平成10年7月9日 (1998.7.9)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 金森 太郎

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 別所 啓一

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 樋上 誠

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水溶性共重合体 (塩) およびスケール防止剤

(57) 【要約】

【課題】 従来のものよりも優れたスケール防止効果を有し、特にシリカ系スケールに対しても優れたスケール防止効果を示す水溶性共重合体 (塩) を提供すること。

【解決手段】 (a) カルボン酸基を有する構成単位および (b) ポリアルキレンオキシド基を有する構成単位を繰り返し構成単位として含み、重量平均分子量が5万を超え300万以下である水溶性共重合体 (塩)。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a)カルボン酸基を有する構成単位および(b)ポリアルキレンオキシド基を有する構成単位を繰り返し構成単位として含み、重量平均分子量が5万を超え300万以下である水溶性共重合体(塩)。

【請求項2】(a)カルボン酸基を含み重合可能な二重結合を有する単量体および(b)ポリアルキレンオキシド基を含み重合可能な二重結合を有する単量体を主成分とする単量体成分を重合することによって得られる請求項1記載の水溶性共重合体(塩)。

【請求項3】(a)/(b)の重量比が40~98/2~60〔ただし、(a)+(b)=100重量%〕である請求項1または2記載の水溶性共重合体(塩)。

【請求項4】(a)/(b)の重量比が50~98/2~50〔ただし、(a)+(b)=100重量%〕であって、かつ、下記式によって表されるA値が25を超え300万以下である請求項1または2記載の水溶性共重合体(塩)。

$$A = \{ (Mw / 10,000) \times (\text{全繰り返し構成単位中のポリアルキレンオキシド基を有する構成単位の重量\%}) \} / 1,000$$

(式中、Mwは重量平均分子量を示す。)

【請求項5】(b)を構成するポリアルキレンオキシドの重合度が2~50である請求項1または2記載の水溶性共重合体(塩)。

【請求項6】請求項1~5いずれか1項記載の水溶性共重合体(塩)を有効成分とするスケール防止剤。

【請求項7】スケールがシリカ系スケールである請求項6記載のスケール防止剤。

【請求項8】①(a)カルボン酸基を含み重合可能な二重結合を有する単量体および(b)-1ポリアルキレンオキシド基を含み重合可能な二重結合を有する単量体を主成分とする単量体成分を重合するか、②上記(a)成分を主成分とする単量体成分を重合中、または重合後、エステル化反応によって、(b)-2ポリアルキレンオキシドを導入するか、③上記(a)成分、および活性水素含有単量体を主成分とする単量体成分を重合中、または重合後、(b)-3ポリアルキレンオキシドを反応させてポリアルキレンオキシド基を導入し、重量平均分子量を5万を超え300万以下となすことを特徴とする請求項1~5いずれか1項記載の水溶性共重合体(塩)の製造方法。

【請求項9】(a)成分/(b)成分〔(b)-1、(b)-2もしくは(b)-3成分〕の重量比が40~98/2~60〔ただし、(a)+(b)=100重量%〕である請求項8記載の水溶性共重合体(塩)の製造方法。

【請求項10】(a)成分/(b)成分〔(b)-1、(b)-2もしくは(b)-3成分〕の重量比が50~98/2~50〔ただし、(a)+(b)=100重量

%)であって、かつ、下記式によって表されるA値が25を超え300万以下である請求項8記載の水溶性共重合体(塩)の製造方法。

$$A = \{ (Mw / 10,000) \times \{ (a)、(b) \text{成分中の}(b) \text{成分の重量\%} \} \} / 1,000$$

(式中、Mwは重量平均分子量を示す。)

【請求項11】ポリアルキレンオキシドの重合度が2~50である請求項8記載の水溶性共重合体(塩)の製造方法。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、水系のスケール、特にシリカ系のスケールの付着問題を制御することが可能な水溶性共重合体(塩)、およびこの共重合体(塩)を有効成分とするスケール防止剤に関する。

【0002】

【従来の技術】冷却水系、ボイラー水系などの水と接触する器壁、特に電熱面には、カルシウム塩、マグネシウム塩、シリカなどのスケールが生成する。特に、開放循環式冷却水系において、省資源、省エネルギーの立場から、冷却水の系外への廃棄(ブロー)を少なくし、高濃縮運転を行う場合、溶解する塩類が高濃縮され、溶解度の低いカルシウム塩、マグネシウム塩、シリカなどがスケール化する。このうちシリカは溶解度が特に低く、100~150mg/L程度でスケール化する。従来、このようなシリカ系スケールの生成を防止し、あるいは除去するためのスケール防止剤として、ポリ(メタ)アクリル酸塩(例えば、特公昭49-30914号公報)が提起されている。従来的高分子化合物を有効成分とするスケール防止剤では、限られた適用分野において優れたスケール防止効果を示すものがあるが、必ずしも満足できるものではない。特に、開放循環式冷却水系で高濃縮運転を行う場合、従来の技術では、シリカ系スケールの生成防止に関し満足できるものではなく、さらにスケール防止効果の高いスケール防止剤が要望されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来課題を解決するためのもので、従来のものよりも優れたスケール防止効果を有し、特にシリカ系スケールに対しても優れたスケール防止効果を示す水溶性共重合体(塩)を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のようなスケール防止剤の抱える問題点を解決するために鋭意検討した結果、下記の(1)と(2)を同時に満足する高分子量の水溶性共重合体(塩)が、ある特定の低分子化合物を併用しなくても、非常に優れたスケール防止効果を有することを見だし、その知見に基づいて本発明を完成するに至った。

50 (1)カルボン酸基およびポリアルキレンオキシド基を

必須成分とする水溶性共重合体(塩)

(2) 重量平均分子量が5万を超える水溶性共重合体(塩)

【0005】すなわち、本発明は、(a)カルボン酸基を有する構成単位および(b)ポリアルキレンオキシド基を有する構成単位を繰り返し構成単位として含み、重量平均分子量が5万を超え300万以下である水溶性共重合体(塩)を提供するものである。ここで、上記水溶性共重合体(塩)としては、(a)カルボン酸基を含み重合可能な二重結合を有する単量体(以下「(a)成分」または「(a)カルボン酸基含有単量体」ともいう)および(b)ポリアルキレンオキシド基を含み重合可能な二重結合を有する単量体(以下「(b)成分」または「(b)ポリアルキレンオキシド基含有単量体」ともいう)を主成分とする単量体成分を重合することによって得られるものが好ましい。また、本発明は、上記水溶性共重合体(塩)を有効成分とするスケール防止剤を提供するものである。ここで、上記スケール防止剤は、シリカ系スケールに対する生成防止効果が高いので、シリカ系スケールに対して特に有効である。

【0006】次に、本発明は、①(a)カルボン酸基含有単量体および(b)-1ポリアルキレンオキシド基含有単量体を主成分とする単量体成分を重合するか、②上記(a)成分を主成分とする単量体成分を重合中、または重合後、エステル化反応によって、(b)-2ポリアルキレンオキシドを導入するか、③上記(a)成分、および活性水素含有単量体を主成分とする単量体成分を重合中、または重合後、(b)-3アルキレンオキシドを反応させてポリアルキレンオキシド基を導入し、重量平均分子量を5万を超え300万以下となすことを特徴とする上記水溶性共重合体(塩)の製造方法を提供するものである。

【0007】ここで、上記(a)/(b)〔(b)-1, (b)-2もしくは(b)-3〕の重量比は、40~98/2~60〔ただし、(a)+(b)=100重量%〕であることが好ましい。また、上記(a)/(b)〔(b)-1, (b)-2もしくは(b)-3〕の重量比が、50~98/2~50〔ただし、(a)+(b)=100重量%〕である場合、下記式によって表されるA値が25を超え300万以下であるものが好ましい。

$$A = \{ (Mw/10,000)^4 \times [(a) \sim (b) \text{ 中の } (b) \text{ の重量 } \%] \} / 1,000$$

(式中、Mwは重量平均分子量を示す。)さらに、上記ポリアルキレンオキシドの重合度は、2~50であることが好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において、たとえ上記(1)が満足されている場合でも、(2)を満足していないと、スケール防止効果が劣る。また、たとえ上記

(2)が満足されている場合でも、(1)の必須成分のいずれかが欠けていれば、スケール防止効果が劣る。このような、官能基の限定、かつ高分子量化によって、相乗効果的に優れたスケール防止効果が発揮されることは驚くべきことであり、この知見を現在までに見いだした者はいない。

【0009】本発明の水溶性共重合体(塩)において、(a)カルボン酸基を有する構成単位を構成するカルボン酸基含有単量体としては、カルボン酸基を含み重合可能な二重結合を有する単量体であれば特にこだわらないが、例えば、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、 α -ハロアクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、フマル酸、フォスフィノカルボン酸、 β -カルボン酸、またはこれら塩類などが挙げられる。好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、またはこれらの塩類がよい。これらのカルボン酸基含有単量体は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。(a)カルボン酸基含有単量体の使用量は、(a)、(b)の構成単位中、すなわち(a)、(b)成分を主成分とする単量体成分中に、好ましくは40~98重量%、さらに好ましくは50~98重量%、さらに好ましくは50~90重量%である。上記範囲内であると、得られる共重合体(塩)のスケール防止能の点で好ましい。

【0010】さらに、本発明の水溶性共重合体(塩)に、(b)ポリアルキレンオキシド基を有する構成単位を導入する方法としては、例えば、

①上記(a)カルボン酸基含有単量体、および(b)-1ポリアルキレンオキシド基含有単量体を重合する、

②上記(a)成分を重合中、または重合後に、エステル化反応によって、(b)-2ポリアルキレンオキシドをグラフト導入する、

③上記(a)成分と活性水素含有単量体〔ただし、(a)成分中に活性水素が含有されている場合も含む〕を重合中、または重合後に、(b)-3アルキレンオキシドを反応させてポリアルキレンオキシド基を導入する、などの方法が挙げられる。

【0011】上記①の(b)-1ポリアルキレンオキシド基含有単量体を重合させる場合、この(b)-1成分としては、例えば、(アルコキシ)ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(アルコキシ)ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(アルコキシ)ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(アルコキシ)ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(アルコキシ)ポリプロピレングリコールポリテトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。好ましくは、(アルコキシ)ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレ

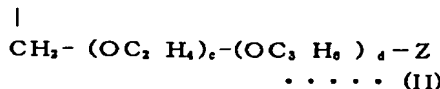
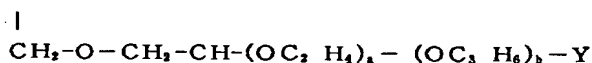
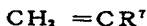
ート、(アルコキシ)ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(アルコキシ)ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートである。これらの(b)-1ポリアルキレンオキシド基含有単量体は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0012】また、重合中、または重合後に、ポリアルキレンオキシド基を導入する場合は、②(b)-2ポリアルキレンオキシドをエステル反応で導入してもよいし、③活性水素を有する単量体を重合中、または重合後、(b)-3アルキレンオキシドを反応させてもよい。ここで、②エステル反応で導入する場合に使用する(b)-2ポリアルキレンオキシドとしては、例えば、(アルコキシ)ポリエチレングリコール、(アルコキシ)ポリプロピレングリコール、(アルコキシ)ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールなどが挙げられる。これら重合中、重合後にポリアルキレンオキシドをグラフト導入する場合に使用するポリアルキレンオキシドは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0013】また、③活性水素を有する単量体を重合中、または重合後、(b)-3アルキレンオキシドを反応させてポリアルキレンオキシド基を導入する場合、活性水素を有する単量体としては、例えば、(a)、

(b)成分以外のこれらと共重合可能な他の単量体(下記参照)のうちの、一般式(II)で表される不飽和(メタ)アリルエーテル系単量体(Y, Z)の少なくとも一方は、水酸基である)、不飽和アルコール類、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル類、(N-置換)(メタ)アクリルアミド類などが挙げられる。また、使用する(b)-3アルキレンオキシドとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどが挙げられる。上記アルキレンオキシド中のエチレン/プロピレン(モル比)は、好ましくは0~100/100~0、さらに好ましくは50~100/50~0である。上記アルキレンオキシドは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0014】上記(b)成分[(b)-1, (b)-2もしくは(b)-3成分]の使用量は、(a)、(b)の構成単位中、すなわち(a)、(b)成分中に、好ましくは2~60重量%、さらに好ましくは2~50重量%



【0020】〔式中、R'は水素原子または炭素数1~8のアルキル基を示し、a~dは同一または異なり、0または1~100の整数を示し(ただし、a+b+c+

*%,特に好ましくは10~50重量%である。この範囲内であると、得られる共重合体(塩)のスケール防止能の点で好ましい。

【0015】なお、本発明の水溶性共重合体(塩)は、(a)カルボン酸基を有する構成単位が全繰り返し構成単位中に50~98重量%、(b)ポリアルキレンオキシド基を有する構成単位が全繰り返し構成単位中に2~50重量%〔ただし、(a)+(b)=100重量%〕である場合、下記式によって表されるA値が25を超え300万以下のものが好ましい。

$$A = \{ (\text{Mw}/10,000)^{1/2} \times \{ (a), (b) \text{中の}(b) \text{の重量}\} \} / 1,000$$

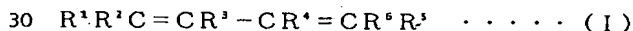
すなわち、上記のように、本発明の水溶性共重合体

(塩)において、ポリアルキレンオキシド基が少ない場合、さらにその重量平均分子量(Mw)を上げる必要がある。A値が上記範囲内であると、スケール防止性能の点で好ましい。また、上記のこれらのポリアルキレンオキシドの長さ(重合度)は、好ましくは2~50、さらに好ましくは2~30である。上記範囲内であると、スケール防止性能の点で好ましい。

【0016】本発明の水溶性共重合体(塩)において、(a)~(b)成分以外に、これらと共重合可能な他の単量体を1種または2種以上共重合することも可能である。この共重合可能な他の単量体としては、例えば、下記一般式(I)で表される共役ジエンスルホン酸(例えば、2-メチル-1,3-ブタジエン-1-スルホン酸)

【0017】

【化1】



【0018】(式中、R¹~R⁶は水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または-SO₂Xであり、ここで、Xは水素原子、金属原子、アンモニウム基、もしくはアミノ基であり、R¹~R⁶の少なくとも一つは-SO₂Xである)、または、下記一般式(II)で表される不飽和(メタ)アリルエーテル系単量体(例えば、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、3-メタアリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸)

【0019】

【化2】

d=0~100)、(OC₂H₄)単位と(OC₃H₆)単位とは任意の順序で結合しており、Y, Zはスルホン酸基または水酸基であり、Y, Zの少なくとも

一方はスルホン酸基である]や、(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-アクリルアミドプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、イソアミレンスルホン酸、などの重合可能な二重結合を有するスルホン酸(塩)類、ビニルアルコール、アリルアルコール、メチルビニルアルコール、エチルビニルアルコール、ビニルグリコール酸などの不飽和アルコール類、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオール(メタ)アクリレート、ヘキサジオール(メタ)アクリレートなどの水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミドなどの(N-置換)(メタ)アクリルアミド類、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレンなどの芳香族化合物、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸オクチルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、ブタジエン、イソブレン、2-クロル-1, 3-ブタジエン、1-クロル-1, 3-ブタジエンなどの脂肪族共役ジエン、(メタ)アクリロニトリルなどのビニルシアン化合物などが挙げられる。これらの他の単量体を共重合させる場合には、共重合に使用する全単量体成分中の40重量%以下であることが好ましい。

【0021】本発明において提供されるカルボン酸基およびポリアルキレンオキシド基含有水溶性共重合体(塩)の製造方法は、例えば、下記のとおりである。すなわち、カルボン酸基含有単量体およびポリアルキレンオキシド基含有単量体を、重合開始剤、例えば、過酸化水素、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの公知のラジカル重合開始剤の存在下、反応温度、通常、20~200℃、好ましくは40~150℃で0.1~20時間にわたり重合反応させ共重合体(塩)を製造することができる。また、カルボン酸基含有単量体を、重合開始剤、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの公知のラジカル重合開始剤の存在下、反応温度、通常、20~200℃、好ましくは40~150℃で0.1~20時間にわたり重合反応させ共重合体を製造した後、または重合中に、エステル反応によってポリアルキレンオキシドをグラフト導入することもできる。さらに、カルボン酸基含有単量体および活性水素含有単量体を、重合開始剤、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの公知の重合開始剤の存在下、反応温度、通常、20~200℃、好ましくは40~150℃で0.1~20時間にわたり重合反応させ共重合体をした後に、または、重合中に、アルキレンオキシドを反応させ、ポリアルキレンオキシド基を導入し製造することも

できる。このとき、反応条件、特に重合・反応溶媒の量、重合開始剤種類およびその量、反応温度、などを制御することにより、得られる共重合体の分子量を調整することができる。

【0022】上記の各反応において、反応を円滑に行うため重合・反応溶媒を用いることができる。この重合・反応溶媒としては、水、有機溶剤、または、水と混合可能な有機溶剤と水との混合物などを用いることができる。この有機溶媒の具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、n-ペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘブタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンなどのエーテル類などが挙げられる。なお、上記重合・反応溶媒の使用量は、本発明の共重合体(塩)の固形分重量に対し、0~100倍である。上記反応において、単量体成分の重合を行う場合は、単量体成分全量を反応器に一括に仕込んで重合を行っても、あるいは、単量体成分の一部または全部を逐次的に添加し重合を行っても良い。また、上記の各反応において、重合開始剤の使用量は、全単量体成分に対し、通常、0.001~20重量%、好ましくは0.01~10重量%である。

【0023】本発明において提供されるカルボン酸基およびポリアルキレンオキシド基含有水溶性共重合体(塩)は、その重量平均分子量が5万を超え300万以下であることが必要である。重量平均分子量が5万以下では、スケール防止効果が劣り、一方、300万を超えると、その製造が困難になるなどの問題がある。

【0024】なお、このようにして得られる水溶性共重合体(塩)のカチオン種は、特に限定されるものではないが、水溶性にするためには、水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アミンなどが好ましい。上記アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウムなどを、アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウムなどを、アミンとしてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミンなどのアルキルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどのポリアミン、モルホリン、ピペリジンなどを例示することができる。好ましくは、水素、ナトリウム、カリウムである。また、これらのカチオン種は、種々のイオン交換技法により他種のカチオン種と相互に交換することが可能である。

【0025】本発明の水溶液共重合体(塩)は、赤外線吸収スペクトル法によって、1700~1800 cm^{-1} におけるカルボン酸基の吸収、1050~1150 cm^{-1} におけるポリアルキレンオキシド基の吸収や、NMR

測定によってその構造を確認することができ、カルボン酸量測定、及び元素分析を行うことによって、その組成比を確認することができる。

【0026】本発明の水溶性共重合体(塩)をスケール防止剤として使用する場合は、カルボン酸基およびポリアルキレンオキシド基を必須成分とし、かつ重量平均分子量が5万を超え、300万以下の水溶性共重合体

(塩)を有効成分として含むものであれば、このほかに他の成分を含んでもよい。本発明の水溶性共重合体

(塩)は、そのまま、または水などに溶解してボイラー水系、地熱水系、開放または密閉循環式冷却水系、一過式冷却水系などの水系に添加してスケール防止として使用する。添加量は、対象水系の金属イオンおよびシリカ濃度などにより異なるが、一般的に1~200mg/L程度である。本発明の水溶性共重合体(塩)をスケール防止剤として対象水系に添加することにより、カルシウム塩、マグネシウム塩などの金属スケールなどの金属塩スケールおよびシリカスケールの生成を抑制するとともに、すでに生成したスケールを除去してスケール防止を行い、特にシリカスケールに対する防止効果が高い。本発明の水溶性共重合体(塩)をスケール防止剤として使用する場合は、他のスケール防止剤、防食剤、スライム防止剤などと併用することができる。

【0027】

【実施例】以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお実施例中の%および部は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例中の重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって判定した結果を、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムを標準サンプルとして作成した検量線を用いて換算したものである。ここで、GPCの測定条件は、下記のとおりである。

カラム：①G3000PWXL〔東ソー(株)製〕

カラム：②GMPWXL〔東ソー(株)製〕

カラム：③GMPWXL〔東ソー(株)製〕

カラムは①~③の順に直列につなぎ、カラム①側より試料を導入した。

検出器：示差屈折計RI-8021〔東ソー(株)製〕

溶離液：水/アセトニトリル/硫酸ナトリウム=2, 100/900/15(重量比)

流速：1.0ml/分

温度：40℃

サンプル濃度：0.2%

サンプル注入量：400μl

【0028】参考例1

水417.5gを仕込んだ容積1Lの容器に、80%濃度のアクリル酸水溶液99.4g、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート70.6g、35%過酸化水素水15.0gを、還流下で攪拌しながら1時間かけて添加した後、還流下で2時間エージングし、共重合体(塩)を得た。

【0029】参考例2

水401.6gを仕込んだ容積1Lの容器に、80%濃度のアクリル酸水溶液120.4g、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート49.6g、35%過酸化水素水14.6gを、還流下で攪拌しながら1時間かけて添加した後、還流下で2時間エージングし、共重合体(塩)を得た。

【0030】参考例3

水351.7gを仕込んだ容積1Lの容器に、80%濃度のアクリル酸水溶液151.8g、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート18.2g、35%過酸化水素水16.3gを、還流下で攪拌しながら1時間かけて添加した後、還流下で2時間エージングし、共重合体(塩)を得た。

【0031】参考例4

水499.9gを仕込んだ容積1Lの容器に、80%濃度のアクリル酸水溶液151.8g、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート18.2g、35%過酸化水素水23.3gを、還流下で攪拌しながら1時間かけて添加した後、還流下で2時間エージングし、共重合体(塩)を得た。

【0032】ポリマーA

水522.8gを仕込んだ容積1Lの容器に、80%濃度のアクリル酸水溶液40.9g、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート29.1g、35%過酸化水素水10.3gを、還流下で攪拌しながら10時間かけて添加した後、還流下で2時間エージングし、共重合体(塩)を得た。

ポリマーB

ポリアクリル酸

【0033】実施例および比較例で使用したポリマーの組成および重量平均分子量(Mw)を、表1に示す。

【0034】

【表1】

	カルボン酸基を有する構成単位/ポリアルキレンオキシド基を有する構成単位の重量比	重量平均分子量 (M_w)	A値
参考例1	47/53	409,000	131,520
参考例2	34/66	480,000	180,486
参考例3	13/87	802,000	10,813
参考例4	13/87	62,000	19
ポリマーA	47/53	32,000	5
ポリマーB	0/100	256,000	0

【0035】実施例1～4、比較例1～3

電熱面積が約0.25m²の熱交換器を有する保有水量0.45m³の開放循環式冷却水系に横浜市水を循環水および補給水として加え、濃縮倍数が5倍になるようにコントロールしながら30日間運転した。熱交換器材料はSUS304、循環水入り口温度は30℃、出口温度は50℃、循環水流速は0.5m/s、循環水水質は、導電率=1050μS/cm、pH=9.0、カルシウム硬度=250mg/L (CaCO₃として)、マグネシウム硬度 *

* = 125mg/L (CaCO₃として)、シリカ濃度=150mg/L (SiO₂として)、Mアルカリ度=250mg/L (CaCO₃として)である。この水系に表1のスケール防止剤を所定量添加し、熱交換器チューブに付着したスケールの付着速度を測定した。結果を表2に示す。表2の結果より、実施例のものは比較例に比べて極めて優れたスケール防止効果が得られていることが判る。

【0036】

【表2】

	薬剤	薬剤濃度 (mg/L)	スケール付着速度 (mg/cm ² /月)
実施例	参考例1	15	1.9
	参考例2	15	1.5
	参考例3	15	1.7
	参考例4	15	4.6
比較例	ポリマーA	15	23.8
	ポリマーB	15	20.5
	無添加		22.6

【0037】

【発明の効果】本発明のカルボン酸基およびポリアルキレンオキシド基を必須成分とし、かつ重量平均分子量5万を超え300万以下の水溶性共重合体（塩）は、スケ※

※ール防止剤として使用した場合、スケール防止効果、特にシリカスケールに対するスケール防止効果が高く、長期間にわたってスケール防止効果を持続することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C08F 22/00

290/06

C23F 14/02

識別記号

F I

C08F 22/00

290/06

C23F 14/02

キーワード (参考)

A

(72)発明者 石川 克廣
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 4J027 AC02 AC03 AC04 AC06 AC09
AJ01 AJ08 BA02 BA03 BA04
BA05 BA06 BA07 BA08 BA13
BA14 BA17 BA19 CB02 CC02
4J100 AJ01P AJ02P AJ03P AJ08P
AJ09P AK32P AL08Q BA04Q
BA08Q BA09Q CA04 DA00
DA01 JA21
4K062 AA03 BC13 BC14 BC19 CA04
FA04 FA05 FA06 GA10